

H-6 地下水利用に伴う広域的ヒ素汚染に関する地球環境保全のための環境計画に関する研究  
(3) 農業用水及び農作物におけるヒ素の動態に関する研究

厚生労働省 国立医薬品食品衛生研究所

環境衛生化学部 安藤正典

環境衛生化学部 第2室 徳永裕司・Tarit Roy Chowdhury・内野 正

平成12年～14年度合計予算額 4,205千円

(うち、平成14年度予算額 2,187千円)

[要旨] インド西ベンガル州の地下水のヒ素汚染地域ではヒ素を含む数百 $m^3$ に及ぶ地下水が大口径のtubewellを通して灌漑地に放出されている。農業用水を地下水に依存しているインド西ベンガル州Murshidabad地区Jalangi区画とDomkal区画のヒ素汚染地域の農耕地から集めた土壌、農産物並びにその地域で生活する各家庭から集めた農産物中のヒ素を含む17種類の元素について検討を行った。灌漑用に用いられている大口径のtube-wellの平均的なヒ素濃度は0.085mg/l(n=10)であった。農耕地の土壌中のヒ素濃度の平均値は10.73mg/kg(n=180)、休耕地の土壌中のヒ素の平均濃度は5.31mg/kg(n=172)であった。Jalangi地区とDomkal地区で平均的なヒ素濃度 (ng/g) の最も高い農産物はジャガイモの皮 (292.62と104)、野菜の葉 (212.34と294.67)、アルムの葉 (331と341)、パパイア (196.5と373)、米 (226.18と245.39)、小麦 (7と362)、カミン (47.86と209.75)、ウコン粉 (297.33と280.9)、穀物 (156.4と294.5)、野菜 (91.7と123.2)、スパイス (92.2と207.6)、その他 (138.4と137.8) であった。ほとんどの植物の皮はヒ素を土壌中から吸収していた。生鮮食品中のヒ素濃度 (ng/g) は、それぞれ、ジャガイモ (5.47と3.40)、タマネギ (1.28と1.28)、ニンニク (0.04と2.53) であった。調理した食品中のヒ素濃度は生鮮食品中のヒ素濃度よりも高かった。

地下水の大量汲み上げによるヒ素の土壌および農産物への汚染を研究するため、Murshidabad地区のHariharpara区画とRaninagar-II区画を中心に調査を行った。調査した4本の大口径tubewellによる年間の全ヒ素汚染量は6.79 kg(平均値: 1.79 kg, 範囲: 0.56-3.53 kg)であり、土壌への年間吸着量は5.02 kg/ha(範囲: 2-9.81 kg/ha)であった。4本のtubewellで灌漑されている農耕地の表層、植物の根の周りの土壌、地上から0~30 cmの土壌中のヒ素濃度は、それぞれ、14.2 mg/kg(範囲: 9.5-19.4 mg/kg, n=99)、13.7 mg/kg(範囲: 7.56-20.7 mg/kg, n=99)、14.8 mg/kg(範囲: 8.69-21.0 mg/kg, n=102)および14.2 mg/kg(範囲: 7.56-21.0 mg/kg, n=300)であった。灌漑用地下水のヒ素濃度が高くなればなるほど、農耕地のヒ素濃度は高くなった。農耕地での農産物の根、茎、葉および全草での平均的なヒ素量は996 ng/g(範囲: 0.04以下-4850 ng/g, n=99)、297 ng/g(範囲: 0.04以下-2900 ng/g, n=99)、246 ng/g(範囲: 0.04以下-1600 ng/g, n=99)および513 ng/g(範囲: 0.04以下-4850 ng/g, n=297)であった。各植物体中のヒ素濃度は灌漑用水および土壌中のヒ素濃度の増加に応じて増加した。全ての場合において、平均的なヒ素濃度は根、茎、葉の順であった。平均的にヒ素は根から各組織に運ばれ、茎から葉へは減少していた。

[キーワード] ヒ素汚染地域、農耕地、灌漑用水、農産物、土壌

## 1. はじめに

地下水のヒ素汚染とその人的被害の最も深刻な世界の二大地域はバングラデシュとインド西ベンガル州である。これらのヒ素汚染地域には1億人以上の人々が生活している。この地域はガンジス河流域のデルタを構成しており、下の層には第四紀時代の河川堆積物が存在している。インド西ベンガル州Murshidabad地区の26区画の内、14区画が地下水がヒ素で汚染されており、tube-wellの水（n = 1755）の42.51%に0.05mg/lを上回る量のヒ素が含まれていることが確認されている。Murshidabad地区で調査したDomkal区画とJalangi区画の面積と人口は、それぞれ、304.2 sq.kmと122 sq.km、253,349人と173,056人であった（1991年度国勢調査）。また、Hariharpara区画とRaninagar-II区画の面積と人口は、それぞれ、252 km<sup>2</sup>と195 km<sup>2</sup>、185,538人と132,677人であった。

## 2. 研究目的

インド西ベンガル州のMurshidabad地区のDomkal区画とJalangi区画並びにHariharpara区画とRaninagar-II区画を中心に調査を実施した。Domkal区画とJalangi区画では、ヒ素汚染された大口径のtubewellを灌漑用に利用している農耕地およびその地域で生活する各家庭から集めた農産物中のヒ素を含む17元素の存在量の調査をおこなった。また、Murshidabad地区のHariharpara区画とRaninagar-II区画の二区画では、ヒ素汚染された大口径のtubewellを灌漑に用いている農耕地の土壌汚染、更に、この地域で栽培される農作物のヒ素汚染に関する調査を行った。

## 3. 研究方法

平成12年12月および平成13年3月、インド西ベンガル州のMurshidabad地区のDomkal区画とJalangi区画および平成13年12月、Hariharpara区画とRaninagar-II区画を調査および試料採取のために訪問した。灌漑用のtube-well（直径7～10cm）から灌漑用水を採取し、ポリエチレン・ボトルに保存した。採取水10m lに数滴、防腐剤として硝酸を添加した（硝酸濃度：0.1% v/v）。休耕地および農耕地からテフロンナイフを用いて(a)表面土を削り取った。同様に、(b)農産物の周りの土壌および(c)0～30cmの深度の土壌を5cm間隔で採取した。土壌試料を天日で乾燥した後、更に、50℃の乾燥機で乾燥させた。乳鉢ですり潰した後、30メッシュのふるいにかけて、土壌試料を調製した。農産物は、農耕地で栽培されているキャベツ、タマネギ、唐辛子等もの、あるいはヒ素で汚染されたtubewellを飲料用、料理用に用い、皮膚にヒ素による障害を発症した家族が使用している農産物（米、タマネギ、ジャガイモ等）を採取した。農産物は、ほとんど調査地域内で生産されて、地域のマーケットに出されたものである。収集した農産物は、個別にプラスチック袋に入れて、4℃のクールド・ボックスで保存し、飛行機で研究室まで輸送した。野菜、米・小麦などの穀物および生のパルスは、超音波洗浄器の中で脱イオン水を使って洗浄された。すべての食物は、天日で24時間乾燥した後、完全乾燥のために50℃の乾燥機で乾燥した。乳鉢で均一な粉末にすり潰し、30メッシュの篩にかけた。

疎解方法：約0.5gの粉末試料をテフロン製の疎解容器に入れ、2mlのmilliQ水、3mlの濃硝酸および2mlの過酸化水素を加えた。疎解に用いたマイクロウェーブの仕様は平成13年度報告した通りである。疎解後、30分間冷却した。疎解した液をメスフラスコに移し、少量のmilliQ水で疎解容器を洗い、洗液をメスフラスコに移し、milli Q水で一定の容量にした。得られた溶液をミリポア膜（0.45mm）でろ過し、ろ液をプラスチック容器に保存した。

17元素の測定：乾燥後の粉末試料約0.5gをテフロン容器に入れ、MilliQ水2ml、濃硝酸3mlおよび過酸化水素水2mlを加えた。テフロン容器をmicrowave ovenに装着し、乾燥後の土壌あるいは農産物の湿式分解を行った。冷後、処理溶液を25 mlのメスフラスコに移し、数回MilliQ水で容器を洗い、洗液をメスフラスコに加えた。Milli Q水で25 mlとした。得られた溶液をミリポアフィルター（0.45 μm）でろ過し、ろ液100 μl中のヒ素を含む17元素の測定をICP/MS装置で行った。

#### 4. 結果・考察

##### 4-1. 平成13年度の結果・考察

世界中の土壌中のAs、PbおよびSeの濃度は、それぞれ、0.1~40mg/kg（平均値 6mg/kg）、5~50mg/kg（平均値 20mg/kg）と0.08~0.55mg/kgと言われている。Domkal区画とJalangi区画の土壌中のAs、PbおよびSeの平均値は正常範囲内であった。各農耕地（n = 30）から表層土中のヒ素濃度の平均値は10.73mg/kgであった。灌漑用に使用されている大口径tube-wellの灌漑用水中のヒ素の平均濃度は、それぞれ、0.082mg/lと0.17mg/lであった。農耕地の表層土中のヒ素濃度と灌漑用水中のヒ素濃度関係の関係をFig.1に示した。両者は非常に良い相関関係を示した（ $r^2 = 0.929$ 、 $p < 0.0001$ ）。

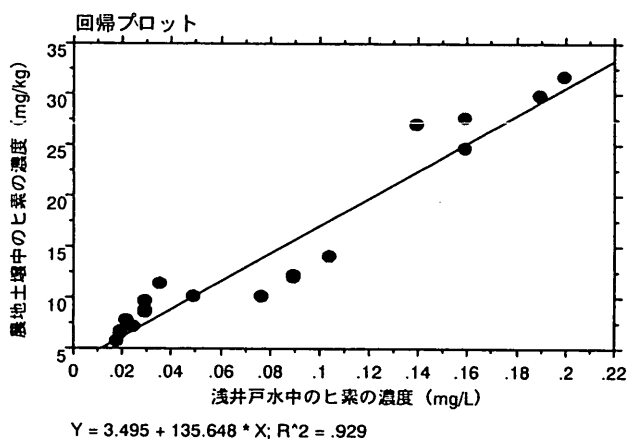


Fig.1 Regression plot between arsenic in irrigated water and arsenic in surface soil

Seの平均濃度は0.48mg/kgであった（範囲は0.33~0.68mg/kg）。Khidipara、Bakshipur、およびKatakopraの農地では、土壌中のSeの平均濃度が有毒レベル以上である。Fe、Mn、Cr、Cu、ZnやPbの平均濃度は平均的な頁岩中のそれらの濃度より低い値を与えた。

Jalangi区画とDomkal区画の食物中（生鮮食品と調理用食品）のヒ素レベルと食物の種類を調べた。Jalangi区画とDomkal区画において、単体として平均ヒ素濃度の最高だった食物は、それぞれ、ジャガイモの皮（292.6ng/gと104ng/g）、野菜の葉（主にカボチャ、瓢箪、大根、その他の食用草本）（212.3ng/gと245.4ng/g）、アルムの葉（331ng/gと341ng/g）、パパイヤ（196.5ng/gと373ng/g）、米（226.2ng/gと245.4ng/g）、小麦（7ng/gと362ng/g）、クミン（47.9ng/gと209.8ng/g）、およびウコン粉（297.3ng/gと280.9ng/g）であった。調理食品で平均ヒ素濃度の最高だった食物は、それぞれ、米（374.2ng/gと666.6ng/g）と淡水魚（830ng/gと900ng/g）であった。他にはDomkal区画のポ

テトカレー (186ng/g)、ポテトの皮の炒め物 (617ng/g)、野菜の葉 (578ng/g)、野菜の合わせ物 (277.3ng/g)、およびパルス (143ng/g) があった。カナダの食品調査 (1985~1988年) の値と比べると、野菜、穀物、およびパン製品と全食品の平均ヒ素濃度はJalangi区画とDomkal区画の方が、それぞれ、1310%、1760%、および638%、1202%、150%、および261%と高かった。植物の吸収するヒ素量は、土壌中のヒ素濃度に影響されると言われている。ほとんどの野菜の皮には大量のヒ素が吸収されており、皮を剥いた野菜の果肉部分のヒ素濃度は低かった。Jalangi区画とDomkal区画のジャガイモ、タマネギおよびニンニクのヒ素濃度は、それぞれ、5.47ng/gと3.40ng/g、1.28ng/gと1.28ng/g、および0.04ng/gと2.53ng/gであった。調理食品のヒ素濃度は生鮮食品よりも高かった。Jalangi区画とDomkal区画のtube-wellの平均的なヒ素濃度は、それぞれ、0.133mg/l (範囲: 0.021~0.176mg/l, n=11) および0.10mg/l (範囲: 0.0006~0.138mg/l, n=23) であり、調理用に用いる水の中のヒ素が影響していることが示唆された。

#### 4-2. 平成14年度の結果・考察

Hariharpara区画とRaninagar-II区画の灌漑用のtube-wellから採取した水の中のヒ素量は、それぞれ、0.019~0.12 mg/l であった。灌漑農地に排出される全ヒ素量を計算するため、次の仮説を立てた。大口径のtube-well (直径7~10cm) から1時間当たり放出される排水量を20 m<sup>3</sup>、1日当たりの稼働時間7時間、1ヶ月当たりの稼働日30日、年間の稼働月7ヶ月とした場合、1年間に大口径のtube-wellから排出される総水量は $2.94 \times 10^7$  l/year (20 m<sup>3</sup>/hr × 7 hr × 30 days × 7 months × 1000 l) となる。

仮定に基づいて計算された1年間に大口径のtube-wellから放出されるヒ素量の平均値は1.79 kg/yearであり、単位面積当たりのヒ素量は5.02 kg/haとなった。

次に、Hariharpara区画とRaninagar-II区画から採取した土壌中のヒ素量をTable 1に示した。表層土、農産物の根の周りの土壌、0-30 cmの深度の土壌並びに4個の農耕地から得られたヒ素の平均値は、それぞれ、14.2 mg/kg (範囲: 9.5-19.4 mg/kg)、13.7 mg/kg (範囲: 7.56-20.7 mg/kg)、14.8 mg/kg (範囲: 8.62-21.0 mg/kg) 及び14.2 mg/kg (範囲: 7.56-21.0 mg/kg) であった。Fig.2 にBaruiparaの農耕地5 cm毎に刻んだ土壌から得られた各深度毎のヒ素濃度を示した。Fig.1から分かるように、表層部分のヒ素濃度が最も高く、深度が大きくなるに従い、土壌中のヒ素濃度が減少することが観察された。この結果は、ヒ素汚染水の灌漑により、ヒ素が表層部分から徐々に浸透し、各深度の土壌中に一定割合で留まっていること示唆していた。

Baruiparaの唐辛子、ショウガおよびサトイモの耕作地での、各深度(5cm毎)でのヒ素濃度の平均値は、それぞれ、15.3 mg/kg (範囲: 12.1-17.5 mg/kg, n=18)、17.5 mg/ml (範囲: 12.2-21.0 mg/kg, n=18)、15.3 mg/kg (範囲: 11.4-19.8 mg/kg, n=18) であった。同様に、Rakhaldaspurの唐辛子、ショウガおよびサトイモの耕作地での深度(5cm毎)でのヒ素濃度の平均値は、それぞれ、14.3 mg/kg (範囲: 12.8-16.0 mg/kg, n=12)、14.2 mg/ml (範囲: 9.38-19.8 mg/kg, n=12)、15.5 mg/kg (範囲: 12.1-17.9 mg/kg, n=12) であった。

Doboparaの唐辛子の2つ農耕地での各深度での平均的なヒ素濃度は10.0 mg/kg (範囲: 8.69-11.9 mg/kg, n=12) であった。また、Baruiparaの農耕地の9地点およびRakhaldaspurの農耕地の6地点での各深度での平均的なヒ素濃度は、それぞれ、16.0 mg/kg (範囲: 11.4-21.0 mg/kg, n=54) および14.6 mg/kg (範囲: 9.38-19.8 mg/kg, n=36) であった。

Table 1. Arsenic levels (mg/kg) in agricultural land soils from Murshidabad district

Location	Ag. Field	Arsenic in soil(mg/kg)											
		Surface soil			Soil from root			Soil below ground			All soils		
		sub-land	n	Mean	range	n	Mean	range	n	Mean	range	n	Mean
Vill:Baruipara, GP:Khidirpur, Block:Hariharpara	AF 1 (10)	30	17.6	15.8- 19.4	30	18.3	15.9- 20.7	54	16.0	11.3- 21.0	114	16.4	11.3- 21.0
Vill: Komnagar, GP: Hariharpara, Block:	AF 2 (9)	27	13.2	10.0- 14.3	27	11.4	8.32- 14.6	NC	NC	NC	54	12.6	8.32- 14.6
Vill:Rakhaldaspur, GP:Malibari-I, Block:Raninagar-	AF 3 (6)	18	15.9	14.2- 17.9	18	14.7	12.0- 18.4	36	14.6	9.38- 19.8	72	14.8	9.38- 19.8
Vill:Dobopara, GP:Rajapur, Block:Raninagar-	AF 4 (8)	24	10.5	9.5- 11.6	24	9.8	7.56- 11.0	12	10.0	8.69- 11.9	60	10.1	7.56- 11.9

NC: Not collected, Each sample consisted of three sub-samples

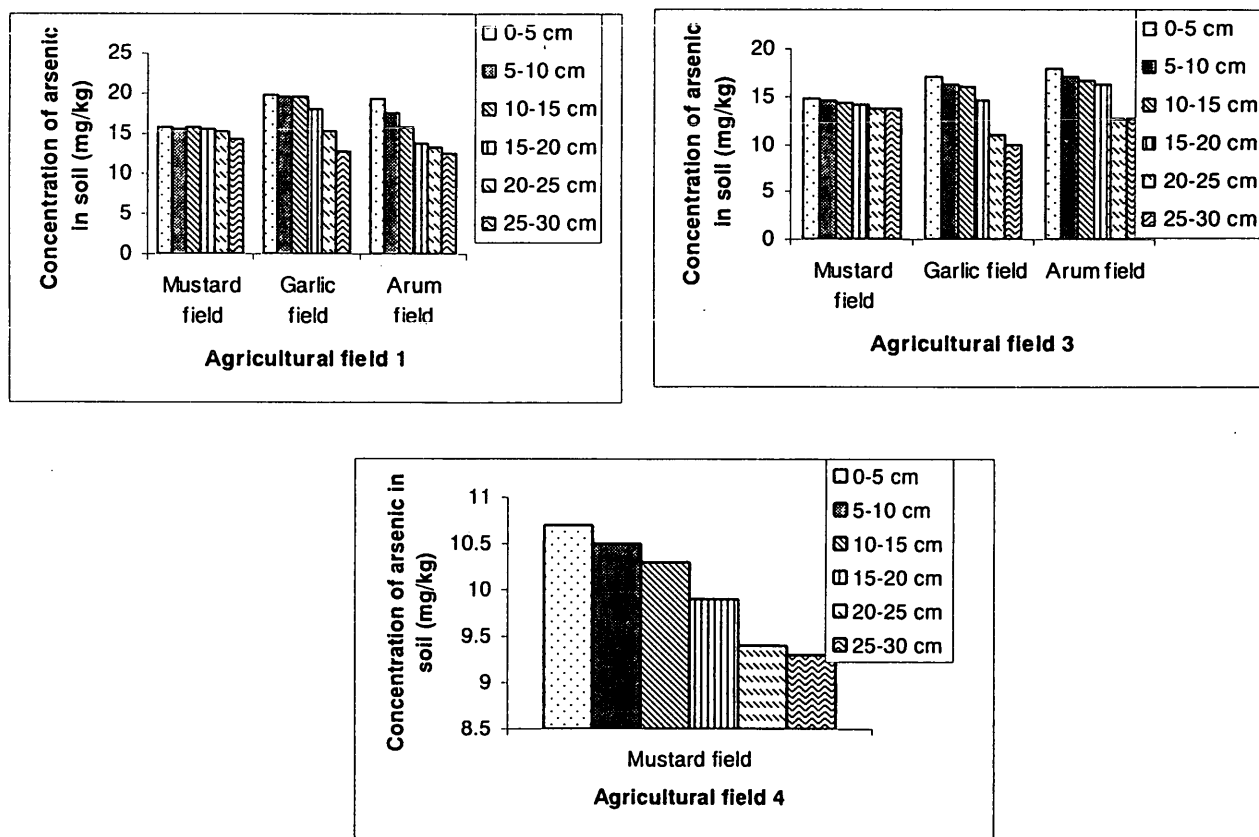


Fig.2 Distribution of arsenic concentration in soil with increasing depth

Fig.3に今回調査した4つの農耕地の表層の土壌中のヒ素濃度と灌漑用水のヒ素濃度の関係を示した。Fig.3から分かるように、両者の間には、統計的に有意な相関関係 ( $R^2=0.738, P<0.001$ ) が成立した。同様に、灌漑用水中のヒ素濃度と農産物の周りの土壌あるいは各深度での土壌中のヒ素濃度の間でも、同様な相関関係が成立した。この結果は、灌漑用水中のヒ素が農耕地の表層土のヒ素汚染に関係していることを示唆した。

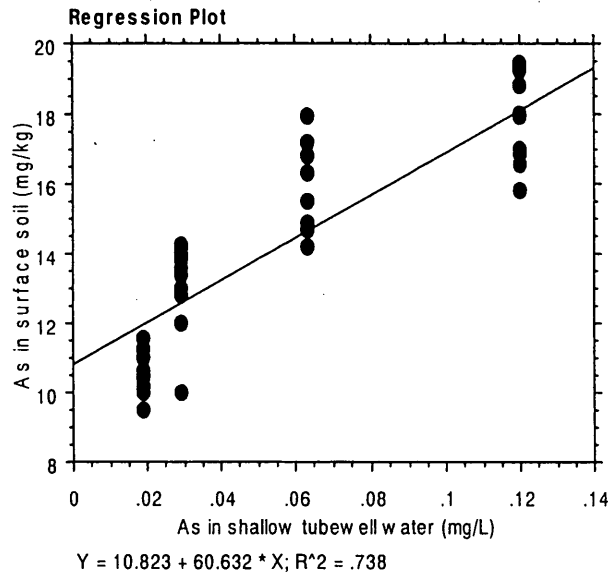


Fig.3 Regression plot between arsenic in irrigated water and arsenic in surface soil

4個 of 農耕地から採取された農産物の根、茎、葉及び全植物中のヒ素濃度の平均値は、それぞれ、996 ng/g (範囲: 0.04以下-4850 ng/g, n=99)、297 ng/g (範囲: 0.04以下-2900 ng/g, n=99)、246 ng/g (範囲: 0.04以下-1600 ng/g, n=99) および513 ng/g (範囲: 0.04以下-4850 ng/g, n=297) であった。灌漑用水中および土壌中のヒ素濃度と農産物の各部位毎のヒ素濃度について検討し、その結果を Fig.4に示した。灌漑用水中のヒ素濃度と根、茎および葉のヒ素濃度の間には良い相関関係(P<0.05)が観察されたが、土壌中のヒ素濃度と根、茎および葉のヒ素濃度の間には、統計的に有意な相関関係は得られなかったがその傾向を伺うことができた。

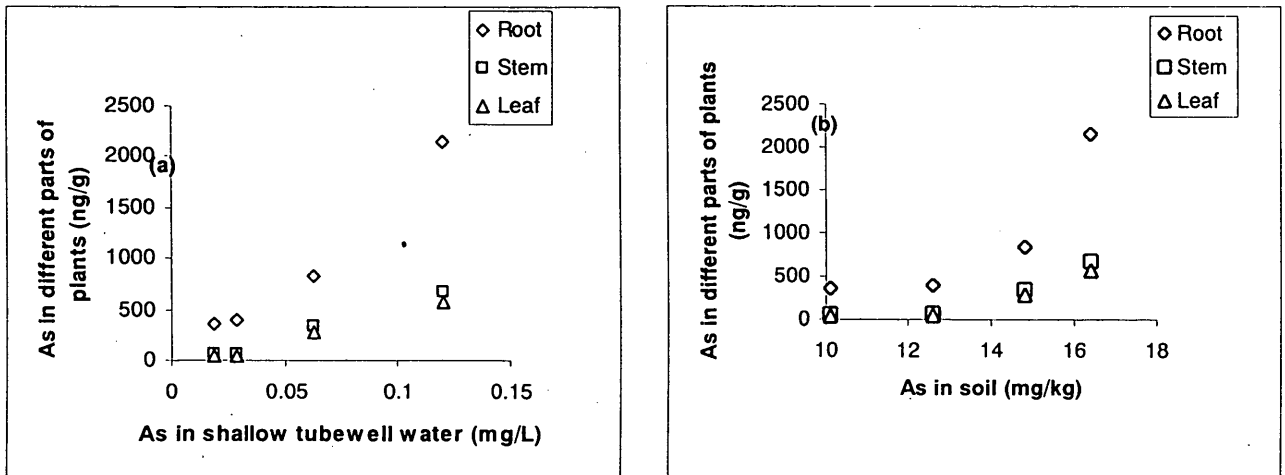


Fig. 4. Distribution of arsenic in different parts of plants with increasing arsenic concentration in (a) irrigated water and (b) soil.

## 5. 本研究により得られた成果

(1) Domkal区画とJalangi区画の農耕地の表層土中のヒ素濃度と灌漑用水中のヒ素濃度の間に非常に良い相関関係が成立した。

(2) Domkal区画とJalangi区画で採取された農産物に吸収されたヒ素量は、土壌中のヒ素濃度に影響されている。野菜の皮には大量のヒ素が吸収されており、皮を剥いた野菜の果肉部分のヒ素濃度は低かった。

(3) Hariharpara区画とRaninagar-II区画の灌漑用のtube-wellから採取した水の中のヒ素量は、0.019~0.12 mg/lであった。この2区画の4つの農耕地で使用されるヒ素の年間排出量は1.79 kg/yearであり、単位面積当たりのヒ素量は5.02 kg/haであった。

(4) Hariharpara区画とRaninagar-II区画の表層土、農産物の根の周りの土壌、0-30 cmの深度の土壌並びに4つの農耕地から得られた土壌中から得られたヒ素の平均値は、それぞれ、14.2 mg/kg (範囲: 9.5-19.4 mg/kg)、13.7 mg/kg (範囲: 7.56-20.7 mg/kg)、14.8 mg/kg (範囲: 8.62-21.0 mg/kg) 及び14.2 mg/kg (範囲: 7.56-21.0 mg/kg) であった。

(5) Baruiparaの農耕地の各深度に応じた土壌中のヒ素の分布の平均値は、唐辛子、ショウガおよびサトイモの耕作地では、それぞれ、15.3 mg/kg (範囲: 12.1-17.5 mg/kg, n=18)、17.5 mg/ml (範囲: 12.2-21.0 mg/kg, n=18)、15.3 mg/kg (範囲: 11.4-19.8 mg/kg, n=18) であった。表層部分のヒ素濃度が最も高く、深度が大きくなるに従い、土壌中のヒ素濃度が減少することが観察された。

(6) Hariharpara区画とRaninagar-II区画の4つの農耕地の表層の土壌中のヒ素濃度と灌漑用水のヒ素濃度の間には、統計的に有意な相関関係( $R^2=0.738$ ,  $P<0.001$ )が成立した。同様に、灌漑用水中のヒ素濃度と農産物の周りの土壌あるいは各深度での土壌中のヒ素濃度の間でも、有意な相関関係が成立した。灌漑用水中のヒ素が農耕地の表層土のヒ素汚染に関係していることを示唆した。

(7) Hariharpara区画とRaninagar-II区画の4つの農耕地から採取された農産物の根、茎、葉及び全植物中のヒ素濃度の平均値は、それぞれ、996 ng/g (範囲: 0.04以下-4850 ng/g, n=99)、297 ng/g (範囲: 0.04以下-2900 ng/g, n=99)、246 ng/g (範囲: 0.04以下-1600 ng/g, n=99) および513 ng/g (範囲: 0.04以下-4850 ng/g, n=297) であった。灌漑用水中のヒ素濃度と根、茎および葉のヒ素濃度の間には良い相関関係( $P<0.05$ )が観察されたが、土壌中のヒ素濃度と根、茎および葉のヒ素濃度の間には、統計的に有意な相関関係は得られなかったがその傾向を伺うことができた。

## 6. 引用文献

- 1) D. Chakraborti, M.M. Rahman, K. Paul, U.K. Chowdhury, M.K. Sengupta, D. Lodh, C.R. Chanda, K.C. Saha, S.C. Mukherjee: Talanta 58:3-22 (2002).
- 2) U.K. Chowdhury, B.K. Biswas, T. Roychowdhury, G. Samanta, B.K. Mandal, G.K. Basu, C.R. Chanda, D. Lodh, K.C. Saha, S.K. Mukherjee, C. Roy, S. Kabir, Q. Quamruzzaman, D. Chakraborti: India. Environ. Health Pers., 108 (5):393-397 (2000).

## 7. 国際協同研究などの状況

インド西ベンガル州のJadavpur大学環境科学部長Dr.Chakrabortiのグループ並びにNPOのアジアヒ素ネットワークと一緒に地下水のヒ素汚染地域の調査を共同で行い、地域住民のヒ素暴露両調査及び健康影響調査を実施している。

## 8. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表 (学術誌・書籍)

#### <学術誌 (査読あり)>

- ① T.Roychowdhury, T.Uchino, H.Tokunaga, M.Ando, Food. Chem.Toxicol., 40, 1611-1621 (2002).
- ② T.Roychowdhury, T.Uchino, H.Tokunaga, M.Ando, Chemosphere, 49, 605-618 (2002).
- ③ T. Roychowdhury, H. Tokunaga, M. Ando: Sci. Total Environ., in press.

#### <学術誌 (査読なし)>

なし

#### <書籍>

なし

#### <報告書類等>

なし

### (2) 口頭発表

- ① T.Roychowdhury, T.Uchino, H.Tokunaga, M.Ando, 10th International Symposium on Natural and Industrial Arsenic Japan (November 2001).

### (3) 出願特許

なし

### (4) 受賞等

### (5) 一般への公表・報道等

なし

## 9. 成果の政策的な寄与・貢献について

今後、国際専門誌に発表することによる、成果の広報・普及に努める。